

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日

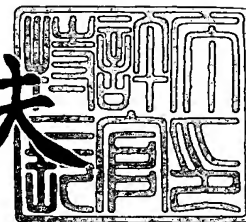
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 7 4 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 9 2 7 4 6 ]

出 願 人  
Applicant(s): 三 菱 重 工 業 株 式 有 限 公 司

2 0 0 3 年 1 1 月 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 2 3 3 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 200300006

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 19/00

【発明者】

【住所又は居所】 長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社  
長崎研究所内

【氏名】 龍原 潔

【発明者】

【住所又は居所】 長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社  
長崎研究所内

【氏名】 安武 昭典

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式  
会社内

【氏名】 小林 敬古

【発明者】

【住所又は居所】 長崎市飽の浦町 1 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎造  
船所内

【氏名】 栗崎 隆

【発明者】

【住所又は居所】 長崎市深堀町五丁目 7 1 7 番 1 号 三菱重工業株式会社  
長崎研究所内

【氏名】 永井 正彦

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902892

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 廃棄物の処理方法及び処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超臨界状態又は亜臨界状態において、酸素の存在下で被処理廃棄物を水熱酸化分解する水熱酸化分解工程と、

上記被処理廃棄物に吸着した無機物をスラッジとして回収するスラッジ回収工程と、

該回収したスラッジを硝酸溶液中に投入し、溶解させる溶解工程と、

高圧条件下で徐々に昇温して各金属の結晶化温度で結晶化させ、各金属を金属酸化物として沈殿除去する金属除去工程と

を有することを特徴とする廃棄物の処理方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、

上記被処理廃棄物がスラリー状であることを特徴とする廃棄物の処理方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、

上記被処理廃棄物が活性炭材料であることを特徴とする廃棄物の処理方法。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか一つにおいて、

上記無機物が有価金属であることを特徴とする廃棄物の処理方法。

【請求項 5】 請求項 4 において、

上記炭素材料が活性炭又は活性炭素繊維であることを特徴とする廃棄物の処理方法。

【請求項 6】 超臨界状態又は亜臨界状態で酸素の存在下において、被処理廃棄物を水熱酸化分解する水熱酸化分解装置と、

上記被処理廃棄物に吸着した無機物をスラッジとして回収するスラッジ回収手段と、

該回収したスラッジを硝酸溶液中に投入し、溶解させる溶解手段と、

上記溶解手段の圧力と温度を調整する圧力・温度調整手段と

を有することを特徴とする廃棄物の処理装置。

【請求項 7】 請求項 6 において、

上記被処理廃棄物がスラリー状であることを特徴とする廃棄物の処理装置。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 において、  
上記被処理廃棄物が活性炭材料であることを特徴とする廃棄物の処理装置。

【請求項 9】 請求項 6 乃至 8 のいずれか一つにおいて、  
上記無機物が有価金属であることを特徴とする廃棄物の処理装置。

【請求項 10】 請求項 9 において、  
上記炭素材料が活性炭又は活性炭素繊維であることを特徴とする廃棄物の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば微量金属を吸着又は付着した炭素材料等の廃棄物から微量金属を回収することができる廃棄物の処理方法及び装置に関する。

【0002】

【背景技術】

気相中あるいは液相中に存在する不純物、臭気物質、着色物質、有害物質等の除去、並びに気体および液体の分離等に従来から活性炭が使用されている。

近年、高次化学商品の製造、環境問題、低公害化、衛生管理、健康問題等の理由から、高品質の濾過材、吸着材等が各分野において要求される傾向にある。これに伴い、吸脱着性能の高い優れた多孔質構造体が出現されており、このような多孔質構造体としては、従来から用いられている活性炭の他に、活性炭素繊維等の炭素材料を例示することができる（特許文献 1）。

【0003】

この活性炭素繊維は排ガス中の有害物質である硫黄酸化物を分解する触媒として作用するので、上記活性炭素繊維を用いた排煙脱硫装置が提案されている（特許文献 2）。

【0004】

【特許文献 1】

特許 3 2 7 2 3 6 6 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-347364 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記排煙中の有害物質の除去を行った活性炭や活性炭素繊維は再生処理により再生使用を行っているが、再生処理を繰り返した後再生不良となると、有害物質が吸着されたまま廃棄物として廃棄されることとなる。

【0006】

この廃棄物は、一般に焼却して処理を行うようにしているが、バインダー等の有機物が存在したり、水銀（Hg）等の焼却による飛散有害物質が存在したりする場合には、焼却炉の排気通路に活性炭等のフィルタを使用して、有害物質を吸着して、外部への飛散を防止する必要がある、再度この活性炭等のフィルタを処理する必要がある。

【0007】

また、活性炭材料によって吸着された金属には有害金属の他に、Zr, Pd等の有価金属が含まれている場合があり、これらは資源の有効利用のために再利用することが望まれている。

【0008】

また、有価金属を含む材料の加工等の工程において、拭き取り処理をした場合の廃棄布中に含まれる金属や、イオン交換樹脂やキレート樹脂等により吸着した金属を効率よく回収することが望まれている。

【0009】

本発明は、上記問題に鑑み、被処理廃棄物に吸着又は付着している有価金属を回収すると共に、有害金属を濃縮する廃棄物の処理方法及び処理装置を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前述した課題を解決する第1の発明は、超臨界状態又は亜臨界状態において、酸素の存在下で被処理廃棄物を水熱酸化分解する水熱酸化分解工程と、上記被処理廃棄物に吸着した無機物をスラッジとして回収するスラッジ回収工程と、該回

収したスラッジを硝酸溶液中に投入し、溶解させる溶解工程と、高圧条件下で徐々に昇温して各金属の結晶化温度で結晶化させ、各金属を金属酸化物として沈殿除去する金属除去工程とを有することを特徴とする廃棄物の処理方法にある。

【0011】

第2の発明は、第1の発明において、上記被処理廃棄物がスラリー状であることを特徴とする廃棄物の処理方法にある。

【0012】

第3の発明は、第1又は2の発明において、上記被処理廃棄物が活性炭材料であることを特徴とする廃棄物の処理方法にある。

【0013】

第4の発明は、第1乃至3のいずれか一つの発明において、上記無機物が有価金属であることを特徴とする廃棄物の処理方法にある。

【0014】

第5の発明は、第4の発明において、上記炭素材料が活性炭又は活性炭素繊維であることを特徴とする廃棄物の処理方法にある。

【0015】

第6の発明は、超臨界状態又は亜臨界状態で酸素の存在下において、被処理廃棄物を水熱酸化分解する水熱酸化分解装置と、上記被処理廃棄物に吸着した無機物をスラッジとして回収するスラッジ回収手段と、該回収したスラッジを硝酸溶液中に投入し、溶解させる溶解手段と、上記溶解手段の圧力と温度を調整する圧力・温度調整手段とを有することを特徴とする廃棄物の処理装置にある。

【0016】

第7の発明は、第6の発明において、上記被処理廃棄物がスラリー状であることを特徴とする廃棄物の処理装置にある。

【0017】

第8の発明は、第6又は7の発明において、上記被処理廃棄物が活性炭材料であることを特徴とする廃棄物の処理装置にある。

【0018】

第9の発明は、第6乃至8のいずれか一つの発明において、上記無機物が有価

金属であることを特徴とする廃棄物の処理装置にある。

#### 【0019】

第10の発明は、第9の発明において、上記炭素材料が活性炭又は活性炭素繊維であることを特徴とする廃棄物の処理装置にある。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

本発明による実施の形態を以下に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

#### 【0021】

##### 〔第1の実施の形態〕

図1は本実施の形態にかかる水熱酸化分解処理装置とスラッジ回収手段を備えた廃棄物の処理装置の概略図である。

図1に示すように、本実施の形態にかかる廃棄物の処理装置は、被処理廃棄物（炭素材料）をスラリー11として超臨界状態又は亜臨界状態の酸素の存在下で水熱酸化分解する水熱酸化分解装置12と、上記被処理物に吸着した有害金属又は有価金属をスラッジ13として回収するスラッジ回収手段14と、該回収したスラッジ13を硝酸溶液15中に投入し、溶解させる溶解手段16と、上記溶解手段16を高圧・高温に調整する圧力・温度調整手段17とを有するものである。

#### 【0022】

上記圧力温度調整手段17は溶解手段16内を超臨界状態又は亜臨界状態まで高圧（25MPa以上）雰囲気とする昇圧手段17aと、溶解手段16内を高温（200℃以上）に加温する加熱手段17bとから構成されている。

#### 【0023】

以下、本実施の形態では、被処理廃棄物として活性炭材料である活性炭素繊維を例にして説明する。この活性炭素繊維は脱硫装置で使用する場合には有機物であるバインダーによりシート状としている。よって、この活性炭素繊維のシート物を廃棄処理する場合には、裁断により細分化し、さらに、スラリー状として流動性を向上させて水熱分解処理することが好ましい。



## 【0024】

ここで、本実施の形態にかかる上記水熱酸化分解装置 12 は、筒形状の一次反応塔 101 と、炭素材料スラリー 11、油（又は有機溶剤） 102、水酸化ナトリウム（NaOH） 103 及び水（H<sub>2</sub>O） 104 の各処理液を加圧する加圧ポンプ 105a～105d と、当該水 104 を予熱する熱交換器 106 と、配管を螺旋状に巻いた構成の二次反応塔 107 と、冷却器 108 および減圧弁 109 とを備えてなるものである。また、減圧弁 109 の下流には、気液分離器 110、活性炭槽 111 が配置されており、排ガス（CO<sub>2</sub>） 112 は煙突 113 から外部へ排出され、排水（H<sub>2</sub>O, NaCl） 114 は放出タンク 115 に溜められ、別途必要に応じて排水処理される。

## 【0025】

上記スラリー 11、油（又は有機溶剤） 102、NaOH 103 及び H<sub>2</sub>O 104 の各処理液は処理液タンク 120a～120d から配管 121a～121d 及びエジェクタ 122 を介してそれぞれ導入される。

また、酸素（O<sub>2</sub>）等の酸化剤 116 は高圧酸素供給設備 117 により供給され、酸素供給配管 118 は、一次反応塔 101 に対して直結されている。なお、油（又は有機溶剤） 102 を入れるのは、特に分解反応促進のためと、分解装置 12 の起動時において反応温度を最適温度まで昇温させるためである。また、処理液として上記炭素材料スラリー 11、水酸化ナトリウム 103 及び水 104 を混合させて一次反応塔 101 に投入するようにしてもよい。

## 【0026】

上記装置において、加圧ポンプ 105 による加圧により一次反応塔 101 内は、例えば 26 MPa まで昇圧される。また、熱交換器 106 は、H<sub>2</sub>O を 300℃程度に予熱する。また、一次反応塔 101 内には酸素が噴出しており、内部の反応熱により 380℃～400℃まで昇温する。この段階までに、反応塔 101 の内部では酸化分解反応を起こし、有機物は CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O に分解されている。つぎに、冷却器 108 では、二次反応塔 107 からの流体を 100℃程度までに冷却すると共に後段の減圧弁 109 にて大気圧まで減圧する。そして、気液分離器 110 により CO<sub>2</sub> および水蒸気と処理液とが分離され、CO<sub>2</sub> および水蒸気

は、活性炭層 111 を通過して環境中に排出される。

#### 【0027】

本実施の形態における廃棄物の処理方法は、上記装置を用いて、超臨界状態又は亜臨界状態において、酸素の存在下で被処理廃棄物を水熱酸化分解する水熱酸化分解工程と、上記被処理廃棄物に吸着した無機物をスラッジとして回収するスラッジ回収工程と、該回収したスラッジを硝酸溶液中に投入し、溶解させる溶解工程と、高圧条件下で徐々に昇温して各金属の結晶化温度で結晶化させ、各金属を金属酸化物として沈殿除去する金属除去工程とを有するものである。

#### 【0028】

すなわち、上記水熱酸化分解装置 12 では、回収した活性炭や活性炭素繊維及び有機物を  $\text{NaCO}_3$  等の水溶液中で超臨界状態（又は亜臨界状態）において、酸素を吹き込んで水熱酸化分解され、炭素分とバインダー等の有機物を  $\text{CO}_2$  と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) へと完全無害化がなされている。

#### 【0029】

一方、活性炭等に吸着した金属類の無機物は、水熱酸化分解では分解されないため、酸素の吹き込みを停止し、スラッジ 13 として一次反応塔 101 の下部に沈降させ、超臨界状態又は亜臨界状態を維持したままスラッジ回収手段 14 に移される。

#### 【0030】

このスラッジ回収手段 14 で、一度常温・常圧に戻し、その後、スラッジ 13 は硝酸溶液 15 を入れた溶解手段 16 に投入される。上記溶解手段 16 の圧力を昇圧手段 17a で例えば 30 MPa と設定し、加熱手段 17b の加熱により 200℃まで昇温させると、Mo、Zr が酸化物として沈殿する。これを分別回収手段 20 に移して沈殿物を別途回収する。

上記沈殿物を回収した硝酸溶液は再度溶解手段 16 に戻し、上記加熱手段 17b により加熱して 250℃まで昇温させると、Fe が酸化物として沈殿する。これを分別回収手段 20 に移して沈殿物を別途回収する。

上記沈殿物を回収した硝酸溶液は再度溶解手段 16 に戻し、加熱手段 17b により加熱して 275℃まで昇温させると、Cr が酸化物として沈殿する。

これを分別回収手段 20 に移して沈殿物を別途回収する。

上記沈殿物を回収した硝酸溶液は再度溶解手段 16 に戻し、加熱手段 17 b により加熱して 350℃まで昇温させると、Pd が酸化物として沈殿する。

これを分別回収手段 20 に移して沈殿物を別途回収する。

#### 【0031】

このようにして、スラッジ 13 中から有価物である Pd、Zr を回収することができる。その他 Hg、Se 等の有害物質は硝酸溶液中に存在するので、硝酸溶液を蒸発させてスラッジとして回収する。

#### 【0032】

この結果、水熱酸化分解装置により、有機物は CO<sub>2</sub> と水とに分解すると共に、有機化合物以外の無機物は単にスラッジとして廃棄することなく、該スラッジ中の有価金属は回収することで、再利用することができる。また、単なる焼却とは異なるので、外部に水銀等がそのまま排出されることがない。

#### 【0033】

ここで、本発明で処理物としては、一例として活性炭や活性炭素繊維等を挙げたが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えば電子部品印刷工程で材料を拭き取った含貴金属付着ウェス（例えば Au、Ag、Pt、Pd 等が付着している）や、海水淡水化装置で用いた RO 膜（Co、Fe、Ca、Mg 等が付着している。）や、イオン交換樹脂（Au、Ag、Pd 等が付着している）、キレート樹脂（U、Co が付着している）又はバグフィルタ等の集塵布を挙げることができる。

#### 【0034】

##### [第 2 の実施の形態]

前述した第 1 の実施形態では、スラッジ 13 を硝酸水溶液に溶解させた後に、超臨界又は亜臨界状態で徐々に昇温させるようにしたが、一度高温（例えば 360℃以上）にして酸化物の沈殿物として析出してくる金属を全て析出させ、その後所定の温度まで下げて、所定の温度で析出する金属のみを析出させるようにしてもよい。

#### 【0035】

すなわち、本実施の形態の廃棄物の処理方法は、炭素材料を超臨界又は亜臨界域で酸素の存在下で水熱酸化分解する水熱酸化分解工程と、上記被処理物に吸着した有害金属又は有価金属をスラッジとして回収するスラッジ回収工程と、該回収したスラッジを硝酸溶液中に投入し、溶解させる第1の溶解工程と、30 MPaの高圧条件下で360℃まで昇温して、Zr, Mo, Fe, Cr, Pdを第1の沈殿金属酸化物として沈殿除去する第1の金属除去工程と、上記第1の沈殿金属酸化物を硝酸溶液中に投入し、溶解させる第2の溶解工程と、30 MPaの高圧条件下で280℃まで昇温して、Zr, Mo, Fe, Crを第2の沈殿金属酸化物として沈殿除去する第2の金属除去工程と、上記第2の沈殿金属酸化物を硝酸溶液中に投入し、溶解させる第3の溶解工程と、30 MPaの高圧条件下で240℃まで昇温して、Zr, Moを第3の沈殿金属酸化物として沈殿除去する第3の金属除去工程と、を有するものである。

#### 【0036】

上記方法は、図1に示すように、一次反応塔101から抜き出されたスラッジはスラッジ回収手段14で回収され、溶解手段16の硝酸溶液中に投入し、第1の溶解工程を行う。そして、例えば30 MPaの高圧条件下で360℃まで昇温して、Zr, Mo, Fe, Cr, Pdを第1の沈殿金属酸化物として沈殿させる。

次に、上記第1の沈殿金属酸化物を抜き出し、分別回収手段20で分別し、再度第1沈殿金属酸化物を溶解手段16の硝酸溶液中に投入し、第2の溶解工程を行う。そして、30 MPaの高圧条件下で280℃まで昇温して、Zr, Mo, Fe, Crを第2の沈殿金属酸化物として沈殿除去する。

次に、上記第2の沈殿金属酸化物を抜き出し、分別回収手段20で分別し、再度溶解手段16の硝酸溶液中に投入し、第3の溶解工程を行う。そして、30 MPaの高圧条件下で240℃まで昇温して、Zr, Moを第3の沈殿金属酸化物として沈殿除去する。

#### 【0037】

本実施の形態の処理方法によって、30 MPa、360℃の超臨界状態とすると、析出するZr, Mo, Fe, Cr, Pd等の金属は全て析出することになる

。なお、Mn、Ni、Ce、Pr、Y、Eu、Cr等の一部は析出せずに、溶液中に存在する場合がある。

#### 【0038】

また、上記第2の沈殿金属酸化物を除去した後の水溶液を蒸発又は、360℃以上に昇温してPdを沈殿させて硝酸水溶液中に存在するPdを回収する。

#### 【0039】

また、上記第3の沈殿金属酸化物を除去した後の水溶液を蒸発又は、280℃以上に昇温してFe、Crを沈殿させて硝酸水溶液中に存在するFe、Crを回収する。

#### 【0040】

この方法により、所望の有価金属を効率よく分離することができる。

#### 【0041】

[第3の実施の形態]

また、図2に示すように、有機物に付着している金属の回収効率を向上させるために、微粒のスラッジ13が二次反応塔107に移行するのを防止するためのサイクロン131を設け、配管132により微粒のスラッジ13をエジェクタ122に戻し、再度反応させるようにしてもよい。

#### 【0042】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、超臨界又は亜臨界域の酸素の存在下において、被処理物（炭素材料）を水熱酸化分解する水熱酸化分解工程と、上記被処理物に吸着した有害金属又は有価金属をスラッジとして回収するスラッジ回収工程と、該回収したスラッジを硝酸溶液中に投入し、溶解させる溶解工程と、高压条件下で徐々に昇温して金属を再結晶させ、各金属を金属酸化物として沈殿除去するので、有価金属を回収することができると共に、Hg等の有害金属を外部に排出することなくスラッジとすることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

第1の実施の形態にかかる処理装置の概略図である。

## 【図 2】

第 2 の実施の形態にかかる処理装置の概略図である。

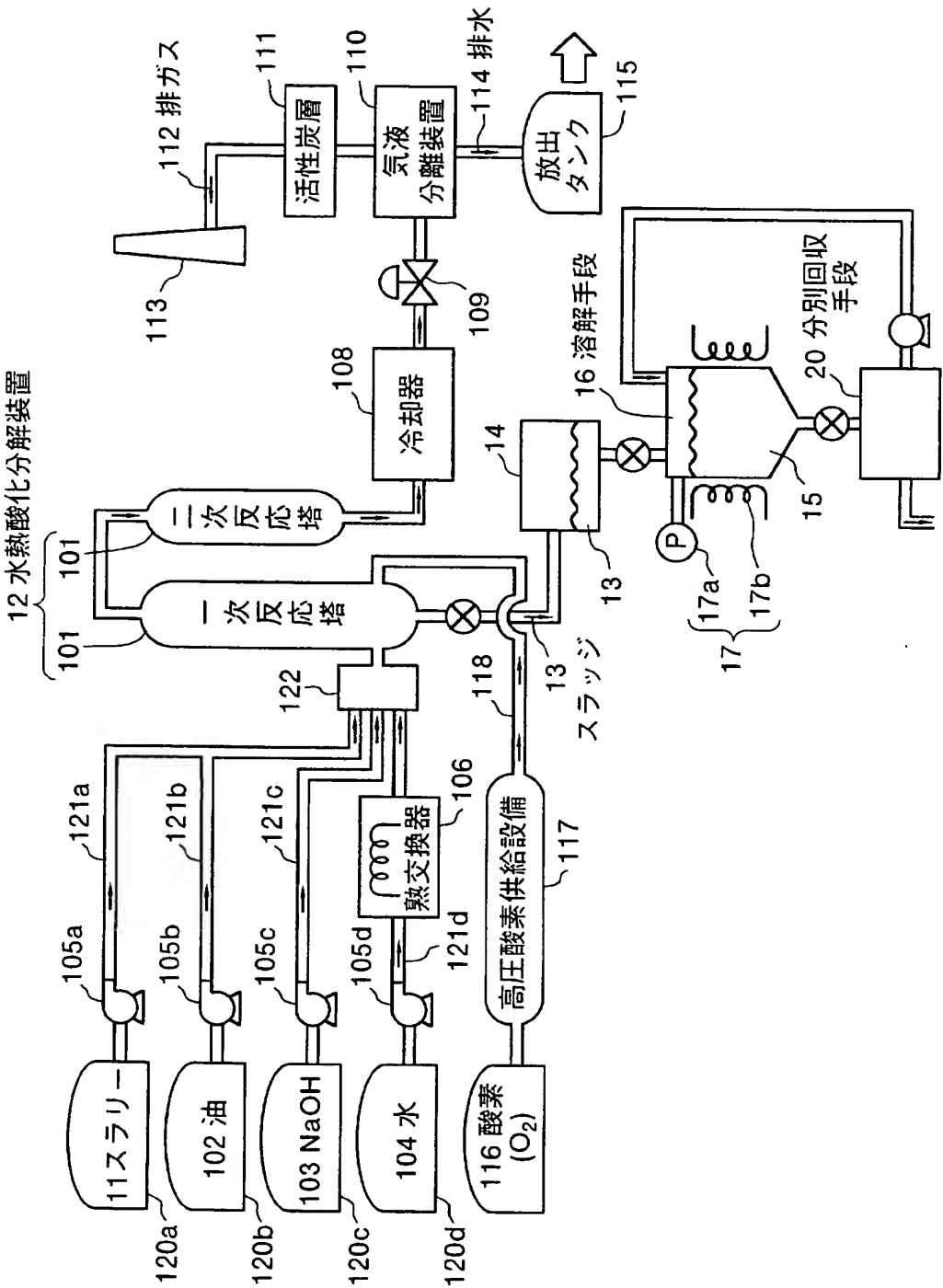
## 【符号の説明】

- 1 1 スラリー
- 1 2 水熱酸化分解装置
- 1 3 スラッジ
- 1 4 スラッジ回収手段
- 1 5 硝酸溶液
- 1 6 溶解手段
- 1 7 圧力・温度調整手段

【書類名】

図面

【図 1】







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被処理物に吸着又は付着している有価金属を回収すると共に、有害金属を濃縮して回収する炭素材料の処理方法及び処理装置を提供する。

【解決手段】 被処理廃棄物（炭素材料）をスラリー 1 1 として超臨界又は亜臨界域で酸素の存在下で水熱酸化分解する水熱酸化分解装置 1 2 と、上記被処理物に吸着した有害金属又は有価金属をスラッジ 1 3 として回収するスラッジ回収手段 1 4 と、該回収したスラッジ 1 3 を硝酸溶液 1 5 中に投入し、溶解させる溶解手段 1 6 と、上記溶解手段 1 6 を高圧・高温に調整する圧力・温度調整手段 1 7 とを有する。

【選択図】 図 1

特願 2003-092746

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006208]

1. 変更年月日      1990年    8月10日  
    [変更理由]      新規登録  
          住 所      東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
          氏 名      三菱重工業株式会社
  
2. 変更年月日      2003年    5月    6日  
    [変更理由]      住所変更  
          住 所      東京都港区港南二丁目16番5号  
          氏 名      三菱重工業株式会社